

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219809

(P2000-219809A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 L 77/06
71/12

C 0 8 L 77/06
71/12

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-22903

(22) 出願日 平成11年1月29日 (1999.1.29)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 増田 晴久

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

(72) 発明者 九鬼 徹

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

Fターム (参考) 4J002 BP01X BP03X CL03W GN00
GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 半芳香族ポリアミドが有する耐熱性、低吸水性、耐熱水性、耐薬品性等の特性を活かし、耐衝撃性が改良されたポリアミド系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 テレフタル酸単位を含むジカルボン酸単位(I-1)と、1, 9-ノナンジアミン単位及び/又は2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を含むジアミン単位(I-2)とからなるポリアミド系樹脂(I)と、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(a-1)及び/又は1, 2-結合の含有量が30モル%未満の水添ポリブタジエンブロック(a-2)の重合体ブロック(A)と、水添共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(B)を有するブロック共重合体(II-1)、及び/又は芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック(C)とポリイソブチレンブロック(D)を有するブロック共重合体(II-2)を含むポリアミド系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テレフタル酸単位を 6 0 ～ 1 0 0 モル% 含むジカルボン酸単位(I-1) と、 1, 9-ノナンジアミン単位および/または 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を 6 0 ～ 1 0 0 モル%含むジアミン単位(I-2) とからなるポリアミド系樹脂(I) と、

芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(a-1) および/または 1, 2-結合の含有量が 3 0 モル%未満で、かつ水素添加されたポリブタジエンブロック(a-2) からなる重合体ブロック(A) と、水素添加された共役ジエン化合物単位から主としてなる重合体ブロック(B) を有する付加重合系ブロック共重合体(II-1)、並びに芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(C) とポリイソブチレンブロック(D) を有する付加重合系ブロック共重合体(II-2)からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体(II) とを含有することを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 2】 1, 9-ノナンジアミン単位と 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位のモル比が 1 0 0 : 0 ~ 2 0 : 8 0 であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 3】 重合体ブロック(B) が、水素添加されたポリイソブレンブロック(b-1)、1, 2-結合の含有量が 3 0 ~ 8 0 モル%で、かつ水素添加されたポリブタジエンブロック(b-2) および水素添加されたイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 4】 付加重合系ブロック共重合体(II)が、その分子内に、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有することを特徴とする請求項 1 または 3 に記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 5】 ポリアミド系樹脂(I) の含有量と付加重合系ブロック共重合体(II)の含有量との比が、重量比で 9 9 : 1 ~ 5 0 : 5 0 であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 6】 ポリアミド系樹脂(I) の濃硫酸中 3 0 ℃ で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0. 6 ~ 2. 0 d l / g であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリアミド系樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のポリアミド系樹脂および特定の付加重合系ブロック共重合体から主としてなるポリアミド系樹脂組成物、並びに該ポリアミド系樹脂組成物からなる成形品に関する。本発明のポリ

アミド系樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を有するとともに、耐熱性、低吸水性、耐熱水性、耐薬品性等の特性に優れることから、自動車部品、工業材料、産業資材、電気/電子部品、家庭用品その他の広範な用途に極めて有効に使用することができる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ナイロン 6、ナイロン 6 6 に代表される汎用ポリアミドは、耐熱性、耐薬品性、剛性、耐磨耗性、成形性等の優れた性質を持つために、エンジニアリングプラスチックとして多くの用途に使用されてきた。これらのポリアミドはエンジニアリングプラスチックとしては強靱な樹脂であり、特に吸湿状態では極めて高い靱性を有する。一方、自動車用途、電気・電子部品用途等では年々耐熱性や低吸水性に対する要求が高まっており、従来のポリアミドでは対応できなくなりつつある。同時に、機械特性、耐薬品性等のさらなる性能の向上が望まれている。

【 0 0 0 3 】このような世の中の要求に対し、テレフタル酸と 1, 6-ヘキサレンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミド（以下、PA 6 T と略称する）が種々提案され、一部は実用化されている。しかし、PA 6 T は従来のポリアミドに比較して衝撃強度に劣るという問題点があった。これに対しては特開昭 6 0 - 1 4 4 3 6 2 号公報、特開平 4 - 2 7 0 7 6 1 号公報等には、PA 6 T を初めとする半芳香族ポリアミドにエラストマー成分をアロイすることにより衝撃強度を向上する方法が提案されている。

【 0 0 0 4 】しかしながら、テレフタル酸と 1, 6-ヘキサレンジアミンからなる PA 6 T は、ポリマーの分解温度を超える 3 7 0 ℃ 付近に融点があるため、熔融重合、熔融成形が困難であり、実用に耐えるものではない。そのため実際には、アジピン酸、イソフタル酸等のジカルボン酸成分、あるいはナイロン 6 等の脂肪族ポリアミドを 3 0 ~ 4 0 モル%共重合することにより、実使用可能温度領域、すなわち 2 8 0 ~ 3 2 0 ℃ 程度にまで低融点化した組成で用いられているのが現状である。このように多量の第 3 成分（場合によっては第 4 成分）を共重合することは、確かにポリマーの低融点化には有効なもの、一方では結晶化速度、到達結晶化度の低下を伴い、その結果、高温下での剛性、耐薬品性、寸法安定性等の諸物性が低下するばかりでなく、成形サイクルの延長に伴う生産性の低下をも招く。また、吸水による寸法安定性等の諸物性の変動に関しても、芳香族基の導入により、従来の脂肪族ポリアミドに比べれば多少改善されているものの、実質的な問題解決のレベルまでには達していない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、半芳香族ポリアミドが有する耐熱性、低吸水性、耐熱水性、および耐薬品性等の特性を活かしつつ、耐衝撃性が改良

されたポリアミド系樹脂組成物および該ポリアミド系樹脂組成物からなる成形品を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のポリアミド系樹脂および特定の付加重合系ブロック共重合体が、優れた耐衝撃性を有するとともに、耐熱性、低吸水性、耐熱水性、耐薬品性等の特性に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) テレフタル酸単位を60～100モル%含むジカルボン酸単位(I-1)と、1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を60～100モル%含むジアミン単位(I-2)とからなるポリアミド系樹脂(I)と、芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(a-1)および/または1, 2-結合の含有量が30モル%未満で、かつ水素添加されたポリブタジエンブロック(a-2)からなる重合体ブロック(A)と、水素添加された共役ジエン化合物単位から主としてなる重合体ブロック(B)を有する付加重合系ブロック共重合体(II-1)、並びに芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(C)とポリイソブチレンブロック(D)を有する付加重合系ブロック共重合体(II-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(II)とを含有することを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

(2) 1, 9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位のモル比が100:0～20:80である上記(1)記載のポリアミド系樹脂組成物。

(3) 重合体ブロック(B)が、水素添加されたポリイソブレンブロック(b-1)、1, 2-結合の含有量が30～80モル%で、かつ水素添加されたポリブタジエンブロック(b-2)および水素添加されたイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(1)記載のポリアミド系樹脂組成物。

(4) 付加重合系ブロック共重合体(II)が、その分子内に、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基およびイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する上記(1)または(3)記載のポリアミド系樹脂組成物。

(5) ポリアミド系樹脂(I)の含有量と付加重合系ブロック共重合体(II)の含有量との比が、重量比で99:1～50:50である上記(1)記載のポリアミド系樹脂組成物。

(6) ポリアミド系樹脂(I)の濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.6～2.0dl/gである上記(1)記載のポリアミド系樹脂組成物。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のポリアミド系樹脂組成物からなる成形品。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明のポリアミド系樹脂組成物は、特定のポリアミド系樹脂(I)と特定の付加重合系ブロック共重合体(II)を含有するものである。

【0009】上記ポリアミド系樹脂(I)は、テレフタル酸単位を主体とするジカルボン酸単位(I-1)と、1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を主体とするジアミン単位(I-2)からなる。

【0010】上記ジカルボン酸単位(I-1)は、テレフタル酸単位が60～100モル%、好ましくは75～100モル%、より好ましくは90～100モル%である。テレフタル酸単位が60モル%未満の場合、本発明のポリアミド系樹脂組成物の耐熱性が低下する。

【0011】テレフタル酸単位以外の他のジカルボン酸単位(I-1)としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジフェニルメタン-4, 4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4-ジカルボン酸、4, 4-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が挙げられる。これらの単位を1種もしくは2種以上含んでもよい。上記単位の中でも、芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシ酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸から誘導される単位を、熔融成形が可能な範囲内で含んでいてもよい。

【0012】上記ジアミン単位(I-2)は、1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位が60～100モル%、好ましくは75～100モル%、より好ましくは90～100モル%である。1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位が60モル%未満の場合、本発明のポリアミド系樹脂組成物の耐熱性、成形性、低吸水性が低下する。1, 9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位のモル比は、好ましくは100:0～20:80、より好ましくは100:0～60:40、特に好ましくは100:0～80:20である。1, 9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を併用すると、本発明のポリアミド系樹脂組成物の成形性、

耐衝撃性が優れるので好ましい。

【0013】1, 9-ノナンジアミンおよび2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位以外の他のジアミン単位(I-2)としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンから誘導される単位が挙げられる。これらの単位を1種もしくは2種以上含んでもよい。

【0014】ポリアミド系樹脂(I)としてテレフタル酸単位を60~100モル%含むジカルボン酸単位(I-1)

$$\text{末端封止率}(\%) = [(A - B) \div A] \times 100 \quad (1)$$

〔式中、Aは分子鎖末端基総数（これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい）を表し、Bはカルボキシル基末端およびアミノ基末端の合計数を表す。〕

【0017】末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性等の点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さ等の点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸等の酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類等も使用できる。

【0018】末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【0019】末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれ

と、1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を60~100モル%含むジアミン単位(I-2)とからなるポリアミド系樹脂(I)を用いることにより、PA6Tを用いた場合と比較して、ポリアミド系樹脂組成物の耐熱性、吸水性、耐衝撃性、耐薬品性、耐熱水性が向上する。

【0015】上記ポリアミド系樹脂(I)は、その分子鎖の末端基の好ましくは10%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは70%以上が末端封止剤により封止されている。末端封止率が10%以上であれば、本発明のポリアミド系樹脂組成物の熔融成形時の粘度変化が小さく、得られる成形品の外観、耐熱水性等の物性が優れるので好ましい。ポリアミド系樹脂(I)の末端の封止率は、当該ポリアミド系樹脂(I)に存在しているカルボキシル基末端、アミノ基末端および末端封止剤によって封止された末端の数をそれぞれ測定し、下記の式

(1)により求める。各末端基の数は、 $^1\text{H-NMR}$ により、各末端基に対応する特性シグナルの積分値より求めるのが精度、簡便さの点で好ましい。

【0016】

(1) ば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのなかでも、反応性、高沸点、封止末端の安定性および価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【0020】ポリアミド系樹脂(I)の製造には、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法あるいは界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする熔融重合法、固相重合法、熔融押出機重合法等の方法により重合可能である。以下に、本発明者らの研究による好適なポリアミド系樹脂(I)の製造方法を示す。

【0021】まず、触媒および必要に応じて末端封止剤を最初にジアミンおよびジカルボン酸に一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、200~250℃の温度において濃硫酸中30℃における極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60 dl/gのプレポリマーを製造する。次いで、これをさらに固相重合するかあるいは熔融押出機を用いて重合を行うことにより、容易にポリアミド系樹脂(I)を得ることができる。

【0022】ここで、プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が好ましくは0.10~0.60dl/gの範囲内にあると、後重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さな、各種性能や成形性に優れたポリアミド系樹脂(I)が得られる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うのが好ましく、重合温度が200~280℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に押さえることができるので好ましい。重合の最終段階を熔融押出機により行う場合、重合温度が370℃以下であるとポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミド系樹脂(I)が得られるので好ましい。

【0023】ポリアミド系樹脂(I)を製造するに際して、例えば、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸や、それらの塩またはそのエステル、具体的にはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属塩やアンモニウム塩；エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアрилエステル、フェニルエステル等を添加することができる。

【0024】ポリアミド系樹脂(I)は、濃硫酸中30℃の条件下で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、好ましくは0.6~2.0dl/g、より好ましくは0.7~1.9dl/g、特に好ましくは0.8~1.8dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が0.6dl/g未満の場合、本発明のポリアミド系樹脂組成物の機械的性質が損なわれ、逆に2.0dl/gを超えると、本発明のポリアミド系樹脂組成物の流動性が低下し、成形性が悪化するため好ましくない。

【0025】本発明における付加重合系ブロック共重合体(II)は、耐衝撃性を付与するために配合されるものであり、芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(a-1)および/または1,2-結合の含有量が30モル%未満で、かつ水素添加されたポリブタジエンブロック(a-2)からなる重合体ブロック(A)と、水素添加された共役ジエン化合物単位から主としてなる重合体ブロック(B)を有する付加重合系ブロック共重合体(II-1)、並びに芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(C)とポリイソブチレンブロック(D)を有する付加重合系ブロック共重合体(II-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体である。

【0026】上記の付加重合系ブロック共重合体(II-1)は、上記の重合体ブロック(A)と、上記の重合体ブロック(B)を有するブロック共重合体であり、重合体ブロッ

ク(A)と重合体ブロック(B)の結合形態(ブロック構造)は特に制限されるものではないが、例えば、重合体ブロック(A)をAで、重合体ブロック(B)をBで表した時に、A-Bで表されるジブロック重合体、A-B-AまたはB-A-Bで表されるトリブロック重合体、A-B-A-Bで表されるテトラブロック重合体、AとBとが交互に5個以上直鎖状に結合しているポリブロック共重合体等を挙げることができる。これらの中でも、A-Bで表されるジブロック重合体、A-B-Aで表されるトリブロック重合体を使用するのが好ましい。

【0027】上記の付加重合系ブロック共重合体(II-2)は、上記の重合体ブロック(C)と、上記の重合体ブロック(D)を有するブロック共重合体であり、重合体ブロック(C)と重合体ブロック(D)の結合形態(ブロック構造)は特に制限されるものではないが、例えば、重合体ブロック(C)をCで、重合体ブロック(D)をDで表した時に、C-Dで表されるジブロック重合体、C-D-CまたはD-C-Dで表されるトリブロック重合体、C-D-C-Dで表されるテトラブロック重合体、CとDとが交互に5個以上直鎖状に結合しているポリブロック共重合体等を挙げることができる。これらの中でも、C-Dで表されるジブロック重合体、C-D-Cで表されるトリブロック重合体を使用するのが好ましい。

【0028】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(A)の構成ブロックとなり得る重合体ブロック(a-1)、および付加重合系ブロック共重合体(II-2)における重合体ブロック(C)は、芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロックである。重合体ブロック(a-1)および重合体ブロック(C)における芳香族ビニル化合物単位を形成する芳香族ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができ、そのうちでも、ポリアミド系樹脂組成物の耐衝撃性、強度、弾性率等がより良好になる点からスチレン、 α -メチルスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましい。重合体ブロック(a-1)および重合体ブロック(C)は、1種の芳香族ビニル化合物単位から構成されていても、または2種以上の芳香族ビニル化合物単位から構成されていてもよい。

【0029】芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(a-1)および重合体ブロック(C)は、芳香族ビニル化合物単位と共に、イソプレン、ブタジエン等の共役ジエン等から誘導される単位を、全構造単位の30モル%以下、好ましくは10モル%以下の割合で含有していてもよい。

【0030】また、付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(A)の構成ブロックとなり得るポリブタジエンブロック(a-2)は、そのポリブタジエンブロックにおける1,2-結合の含有量が30モル%未

満であり、25モル%以下であるのが好ましい。それと共に、ポリブタジエンブロック(a-2)は不飽和結合の一部または全部が水素添加によって飽和結合になっている。また、水素添加前のポリブタジエンブロック(a-2)では、全構造単位の30モル%未満、好ましくは25モル%以下がビニルエチレン基 $[-CH(CH=CH_2)-CH_2-; 1, 2\text{-結合のブタジエン単位}]$ であり、残りが2-ブテン-1, 4-ジイル基 $(-CH_2-CH=CH-CH_2-; 1, 4\text{-結合のブタジエン単位})$ である。

【0031】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(B)は、水素添加された共役ジエン化合物単位から主としてなる重合体ブロックである。共役ジエン化合物単位を形成する共役ジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ペンタジエン等を挙げることができ、これらの中でもイソプレンおよび/またはブタジエンが好ましい。重合体ブロック(B)は、これらの共役ジエン化合物の1種から構成されていても、または2種以上から構成されていてもよい。重合体ブロック(B)は、共役ジエン化合物単位と共に、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等から誘導される単位を、全構造単位の30モル%以下、好ましくは10モル%以下の割合で含有してもよい。さらに、重合体ブロック(B)は、不飽和結合の一部または全部が水素添加によって飽和結合となっている。

【0032】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(B)は、特に、水素添加されたポリイソブレンブロック(b-1)、1, 2-結合の含有量が30~80モル%で、かつ水素添加されたポリブタジエンブロック(b-2)および水素添加されたイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

【0033】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(B)の構成ブロックとして好ましいポリイソブレンブロック(b-1)は、イソブレンに由来するモノマー単位から主としてなるポリイソブレンの不飽和結合の一部または全部が水素添加されて飽和結合になっている重合体ブロックである。水素添加前のポリイソブレンブロック(b-1)では、イソブレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-; 1, 4\text{-結合のイソブレン単位}]$ 、イソプロペニルエチレン基 $[-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-; 3, 4\text{-結合のイソブレン単位}]$ および1-メチル-1-ビニルエチレン基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-; 1, 2\text{-結合のイソブレン単位}]$ からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

【0034】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(B)の構成ブロックとして好ましいポ

リブタジエンブロック(b-2)は、そのポリブタジエンブロックにおける1, 2-結合の含有量が好ましくは30~80モル%、より好ましくは35~60モル%であり、しかも不飽和結合の一部または全部が水素添加によって飽和結合になっているポリブタジエンブロックである。水素添加前のポリブタジエンブロック(b-2)では、好ましくは全構造単位の30~80モル%、より好ましくは35~60モル%がビニルエチレン基 $[-CH(CH=CH_2)-CH_2-; 1, 2\text{-結合のブタジエン単位}]$ であり、好ましくは70~20モル%、より好ましくは65~40モル%が2-ブテン-1, 4-ジイル基 $(-CH_2-CH=CH-CH_2-; 1, 4\text{-結合ブタジエン単位})$ である。

【0035】また、付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(B)の構成ブロックとして好ましいイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3)は、イソブレンに由来する単位およびブタジエンに由来する単位から主としてなるイソブレン/ブタジエン共重合体であって、且つその不飽和結合の一部または全部が水素添加によって飽和結合になっている共重合体ブロックである。水素添加前のイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3)においては、イソブレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基、イソプロペニルエチレン基および1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、またブタジエンに由来する単位はビニルエチレン基および/または2-ブテン-1, 4-ジイル基である。そして、水素添加前におけるイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3)におけるそれらの基の割合は特に制限されない。また、イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b-3)において、ブタジエンに由来する単位とイソブレンに由来する単位とは、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの配置形態になっ

ていてもよい。【0036】付加重合系ブロック共重合体(II-1)の構成ブロックとなり得るポリブタジエンブロック(a-2)および共重合体ブロック(B)では、上記したように、その炭素-炭素間二重結合の一部が水素添加されていても、または全部が完全に水素添加されていてもよいが、炭素-炭素間二重結合の50モル%以上、特に80モル%以上が水素添加されていること(すなわち不飽和度が50モル%以下、特に20モル%以下になっていること)が、ポリアミド系樹脂組成物における耐熱劣化性および耐候性が良好となる点から好ましい。

【0037】また、付加重合系ブロック共重合体(II-2)におけるポリイソブチレンブロック(D)は、イソブチレン単位 $[-C(CH_3)_2-CH_2-]$ からなる重合体ブロックである。

【0038】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における【重合体ブロック(A)の合計含有量】：【重合体プロ

ック(B)の合計含有量}、および付加重合系ブロック共重合体(II-2)における{重合体ブロック(C)の含有量}:{ポリイソブチレンブロック(D)の含有量}は、それぞれ1:9~9:1(重量比)の範囲であるのが、ポリアミド系樹脂組成物の耐熱性を高く保つと共に耐衝撃性、強度、弾性率等を良好なものとする点から好ましく、それぞれが2:8~7:3(重量比)であるのがより好ましい。

【0039】付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(A)および付加重合系ブロック共重合体(II-2)における重合体ブロック(C)は、それぞれその数平均分子量が2500~100000の範囲にあるのが好ましい。また、付加重合系ブロック共重合体(II-1)における重合体ブロック(B)および付加重合系ブロック共重合体(II-2)におけるポリイソブチレンブロック(D)の数平均分子量はそれぞれ10000~200000の範囲にあるのが好ましい。そして、付加重合系ブロック共重合体(II-1)および付加重合系ブロック共重合体(II-2)の数平均分子量は、それぞれ12500~30000の範囲にあるのが好ましい。

【0040】また、付加重合系ブロック共重合体(II)として、その分子内にポリアミド系樹脂(I)と反応し得る官能基を有する付加重合系ブロック共重合体を用いると、ポリアミド系樹脂組成物の耐衝撃性がより優れたものになるので好ましい。その場合の官能基としては、ポリアミド系樹脂(I)と反応し得る官能基であれば特に制限はなく、例えば、カルボキシ基、酸無水物基(-CO-O-CO-)、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基、イソシアネート基、エステル基、チオール基、チオエステル基、2-オキサゾリン基等の環状イミノエーテル基等を挙げることができ、この中でもカルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基およびイソシアネート基が好ましい。

【0041】ポリアミド系樹脂(I)と反応し得る官能基を有する付加重合系ブロック共重合体(II)において、その官能基は、分子主鎖や分子側鎖の途中または分子末端のいずれに位置していてもよい。また、付加重合系ブロック共重合体における官能基の含有量は、平均して1分子当たり0.5個以上であることが好ましい。

【0042】本発明のポリアミド系樹脂組成物では、上記した付加重合系ブロック共重合体(II)のうち、1種類または2種類以上の付加重合系ブロック共重合体を使用することができる。

【0043】本発明のポリアミド系樹脂組成物では、ポリアミド系樹脂(I)の含有量と付加重合系ブロック共重合体(II)の含有量との比は、重量比で好ましくは99:1~50:50、より好ましくは97:3~60:40、特に好ましくは95:5~70:30の範囲内にある。付加重合系ブロック共重合体(II)の含有量が1重量%未満の場合ポリアミド系樹脂組成物の耐衝撃性が向上

せず、逆に50重量%を超えるとポリアミド系樹脂組成物の耐熱性が低下するおそれがある。

【0044】本発明のポリアミド系樹脂組成物は、必要に応じてガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、アラミド繊維、液晶ポリエステル繊維等の繊維状充填剤、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、タルク、グラファイト、二酸化チタン、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン等の粉末状充填剤と組み合わせて使用することができる。これらの充填剤は通常、本発明の組成物100重量部に対し1~100重量部を配合して使用すると、機械的特性と成形性のバランスが取れ、好ましい。

【0045】さらに、本発明のポリアミド系樹脂組成物は、上記の添加剤の他に、必要に応じて、従来から公知の銅系安定剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤、難燃剤あるいは他種ポリマー等も添加することができる。

【0046】本発明のポリアミド系樹脂組成物の調製法は特に制限されず、ポリアミド系樹脂(I)および付加重合系ブロック共重合体(II)を均一に混合させ得る方法であればいずれでもよく、通常、前記2種類の重合体を必要に応じて他の成分と共に熔融混練することによって製造することができる。熔融混練は、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を使用して行うことができ、その際に使用する装置の種類や熔融混練条件等は特に限定されないが、概ね300~350℃の範囲の温度で1~30分間混練することにより、本発明のポリアミド系樹脂組成物を得ることができる。

【0047】本発明のポリアミド系樹脂組成物を用いて成形品を製造するに当たっては、目的とする成形品の種類、用途、形状等に応じて、ポリアミド系樹脂に対して一般に用いられている種々の成形方法や成形装置が使用できる。何ら限定されるものではないが、本発明のポリアミド系樹脂組成物を用いて、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形等の任意の成形法によって成形品を製造することができ、またそれらの成形技術の複合によっても成形を行うことができる。さらに、他のポリマーとの複合成形によっても成形することができる。

【0048】上記の成形により、自動車部品、工業材料、産業資材、電気電子部品、機械部品、事務機器用品、家庭用品、シート、フィルム、繊維、その他の任意の形状および用途の各種成形品を製造することができる。

【0049】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれにより限定されない。以下の実施例および比較例において、ポリアミド系樹脂組成物の試験

片の作製、耐衝撃性、耐熱性、平衡吸水率、耐熱水性および耐薬品性の評価は次のようにして行った。

【0050】1. 試験片の作製

実施例または比較例で得られたポリアミド系樹脂組成物のペレットを成形材料として用いて、日精樹脂工業株式会社製の80トン射出成形機を使用して、シリンダー温度320℃および金型温度150℃の条件下で、耐衝撃性評価用の試験片（寸法：長さ×厚さ×幅＝64mm×12.7mm×3.2mm）、耐熱性評価用の試験片

（寸法：長さ×厚さ×幅＝128mm×6.2mm×12.7mm）、耐熱水性および耐薬品性評価用のJIS 1号ダンベル形試験片（厚み3.2mm）をそれぞれ作製した。また、実施例または比較例で得られたポリアミド系樹脂組成物のペレットを成形材料として用いて、株式会社神藤金属工業所の圧縮成形機を使用して、温度320℃およびプレス圧力100kg/cm²の条件下で、平衡吸水率測定用のプレスシート（寸法：長さ×厚さ×幅＝50mm×0.2mm×50mm）を作製した。

【0051】2. 耐衝撃性の評価（ノッチ付アイゾット衝撃値の測定）

上記で作製した試験片を用いて、JIS K7110に準じて、アイゾット衝撃試験器（株式会社東洋精機製作所製）を使用して、ノッチ付アイゾット衝撃値を測定した。

【0052】3. 耐熱性の評価（加重撓み温度の測定）

上記で作製した試験片を用いて、JIS K7207に準じて、加重ひずみ温度測定機（株式会社東洋精機製作所製）を使用して、18.6kgfの加重下で加重撓み温度（DTUL）を測定した。

【0053】4. 平衡吸水率の測定

上記で作製した試験片を減圧下にて5日間乾燥し、秤量した後、23℃の水中に10日間浸漬し、秤量して、その増量分の浸漬前の重量に対する割合で平衡吸水率を測定した。

【0054】5. 耐熱水性の評価

上記で作製した試験片を小型圧力容器（タバイエスベック株式会社製）中で、120℃、2気圧の条件下で、120時間スチーム処理を行った後、120℃で120時間真空乾燥した。処理後の試験片を用いて、オートグラフ（株式会社島津製作所製）を使用して引張降伏強さを測定し、処理前の試験片の引張降伏強さに対する保持率を求めた。

【0055】6. 耐薬品性の評価

上記で作製した試験片を23℃のメチルアルコール中に7日間浸漬し、その後オートグラフ（株式会社島津製作所製）を使用して引張降伏強さを測定し、浸漬前の試験片の引張降伏強さに対する保持率を求めた。

【0056】ポリアミド系樹脂(I)、付加重合系ブロック重合体(II)およびポリアミド系樹脂(III)として下記のものを使用した。

【0057】ポリアミド系樹脂(I)

・PA9T：テレフタル酸をジカルボン酸単位とし、1,9-ノナンジアミンをジアミン単位とするポリアミド系樹脂

・PA9MT：テレフタル酸をジカルボン酸単位とし、1,9-ノナンジアミンおよび2-メチル-1,8-オクタンジアミンをジアミン単位とするポリアミド系樹脂

【0058】付加重合系ブロック重合体(II)

・SEPS〔（ポリスチレン）-（ポリイソブレンの水添物）-（ポリスチレン）トリブロック共重合体、スチレン含量30重量%、株式会社クラレ製「セプトン2007」〕

・Mah-SEBS〔無水マレイン酸変性の（ポリスチレン）-（ポリブタジエンの水添物）-（ポリスチレン）トリブロック共重合体、スチレン含量30重量%、無水マレイン酸付加量10mg CH₃ONa/g、旭化成工業株式会社製「タフテックM1913」〕

【0059】ポリアミド系樹脂(III)

・PA6IT：テレフタル酸およびイソフタル酸をジカルボン酸単位とし、1,6-ヘキサレンジアミンをジアミン単位とするポリアミド系樹脂。

【0060】製造例1（PA9Tの製造例）

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を3272.9g（19.7モル）、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミン3165.8g（20.0モル）、末端封止剤として安息香酸73.27g（0.60モル）、次亜リン酸ナトリウム-水和物6.5g（原料に対して0.1重量%）および蒸留水6リットルを内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22kg/cm²まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22kg/cm²に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を10kg/cm²まで下げ、更に1時間反応させて、極限粘度[η]（濃硫酸中30℃で測定）が0.25dl/gのプレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.1mmHg下にて、10時間固相重合し、融点が317℃、極限粘度[η]（濃硫酸中30℃で測定）が1.30dl/g、末端の封止率が90%であるポリアミドを得た。

【0061】製造例2（PA9MTの製造例）

製造例1において、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミン2849.2g（18.0モル）、2-メチル-1,8-オクタンジアミン316.58g（2.0モル）を使用したこと以外は、製造例1と同様の方法により重合を行い、融点が308℃、極限粘度[η]（濃硫酸中30℃で測定）が1.30dl/g、末端の封止率

が 9 0 % であるポリアミドを得た。

【 0 0 6 2 】 製造例 3 (P A 6 I T の製造例)

製造例 1 において、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 2 3 2 5 . 9 g (1 4 . 0 モル) およびイソフタル酸 9 9 6 . 8 g (6 . 0 モル) 、ジアミン成分として 1 , 6 - ヘキサンジアミン 2 3 2 4 . 2 g (2 0 . 0 モル) 、末端封止剤として安息香酸 2 4 . 4 3 g (0 . 2 0 モル) を使用したこと以外は、製造例 1 と同様の方法により重合し、融点が 3 1 0 ° C 、極限粘度 $[\eta]$ (濃硫酸中 3 0 ° C で測定) が 1 . 3 0 d l / g 、末端の封止率 1 0 が 9 0 % であるポリアミドを得た。

【 0 0 6 3 】 実施例 1 ~ 8

上記したポリアミド系樹脂 (I) および付加重合系ブロック共重合体 (II) を下記の表 1 に示す割合 (重量部) で予備混合した後、二軸押出機 (株式会社日本製鋼所製 「 T E X 4 4 C 」) に供給してシリンダー温度 3 2 0 ° C の条

件下に熔融混練して押し出し、冷却、切断してペレットを製造した。このペレットを用いて上記した方法で試験片を作製し、そのノッチ付き I Z O D 衝撃値、加重撓み温度、平衡吸水率、耐熱水性および耐薬品性を上記した方法で測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】 比較例 1 ~ 4

上記したポリアミド系樹脂 (III) および付加重合系ブロック共重合体 (II) を下記の表 2 に示す割合 (重量部) で使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法によりペレットを製造した。このペレットを用いて上記した方法で試験片を作製し、そのノッチ付き I Z O D 衝撃値、加重撓み温度、平衡吸水率、耐熱水性および耐薬品性を上記した方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリアミド系樹脂 (I)	PA9T	90	80	90	80				
	PA9MT					90	80	90	80
付加重合系 ブロック共重合体 (II)	SEPS	10	20			10	20		
	Mah-SEBS			10	20			10	20
ノッチ付き I Z O D 衝撃値 (k J / m ²)		16	37	31	76	22	45	42	89
加重撓み温度 (° C)		149.3	146.3	149.2	147.1	146.3	143.1	146.1	144.2
平衡吸水率 (%)		2.6	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5	2.6	2.5
耐熱水性 (%)		98	98	97	98	99	98	99	98
耐薬品性 (%)		74	70	71	68	72	69	70	67

【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリアミド系樹脂 (I)	PA9T	---	---	---	---
	PA9MT	---	---	---	---
付加重合系 ブロック共重合体 (II)	SEPS	10	20	---	---
	Mah-SEBS	---	---	10	20
ポリアミド系樹脂 (III)	PA6IT	90	80	90	80
ノッチ付きIZOD衝撃値 (kJ/m ²)		9	15	18	35
加温撚り温度 (°C)		124.3	122.3	124.3	120.1
平衡吸水率 (%)		6.2	6.1	6.8	6.3
耐熱水性 (%)		92	90	93	91
耐薬品性 (%)		35	32	36	34

【0067】上記の表1および表2より、実施例1～8のポリアミド系樹脂組成物は、ポリアミド系樹脂(III)および付加重合系ブロック共重合体(II)からなる比較例1～4のポリアミド系樹脂組成物に対して、耐衝撃性、耐熱性、低吸水性、耐熱水性および耐薬品性に極めて優れていることがわかる。

【0068】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のポリアミド系樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を有するとともに、耐熱性、低吸水性、耐熱水性、耐薬品性等の特性に優れることから、自動車部品、工業材料、産業資材、電気／電子部品、家庭用品その他の広範な用途に極めて有効に使用することができる。